

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/007220

International filing date: 14 April 2005 (14.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-129600
Filing date: 26 April 2004 (26.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 2 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 2 9 6 0 0

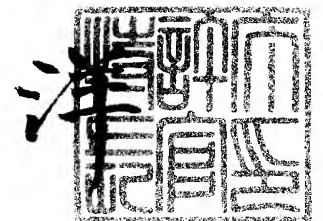
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 2 9 6 0 0
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 株式会社カネカ

2 0 0 5 年 5 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	B040253
【提出日】	平成16年 4月26日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08L 33/06 C08K 5/14 C08L101/00 C08F 6/14
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府豊中市寺内2-2-6-133
【氏名】	砂川 武宣
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県神戸市垂水区桃山台1-20-48
【氏名】	中西 靖
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県加古川市志方町大澤1131
【氏名】	植田 貴志
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県神戸市西区伊川谷町有瀬1134-5
【氏名】	武田 義規
【特許出願人】	
【識別番号】	000000941
【氏名又は名称】	鐘淵化学工業株式会社
【代表者】	武田 正利
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005027
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

懸濁重合により製造したガラス転移温度が60℃以上で体積平均粒子径が50～500 μmの範囲である重合体粒子100重量部を、乳化重合により製造した乳化重合体0.5～30重量部で被覆した熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤であって、前記懸濁重合により製造した重合体粒子が熱可塑性ポリエステル樹脂との反応性を有することを特徴とする、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

【請求項 2】

懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、(a) エポキシ基含有(メタ)アクリレート15～100重量部、(b) これと共重合可能なビニルモノマー0～85重量部[(a)、(b)を合わせて100重量部]を重合することにより得られ、重量平均分子量が1000～40万であることを特徴とする、請求項1記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

【請求項 3】

懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、(a) エポキシ基含有(メタ)アクリレート15～95重量部、(b) 他の(メタ)アクリレート5～85重量部、及び(c) これらと共重合可能なビニルモノマー0～80重量部[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量部]を重合することにより得られ、重量平均分子量が4万～15万であることを特徴とする、請求項1若しくは2に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

【請求項 4】

懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、(a) エポキシ基含有(メタ)アクリレート15～95重量部、(b) 芳香族ビニルモノマー5～85重量部、及び(c) これらと共重合可能な他のモノマー0～80重量部[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量部]を重合することにより得られ、重量平均分子量が4万～15万であることを特徴とする、請求項1若しくは2に記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

【請求項 5】

懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子の屈折率が1.55～1.58であることを特徴とする、請求項1乃至4のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

【請求項 6】

乳化重合により製造した乳化重合体のピカット軟化温度が80℃以上であることを特徴とする、請求項1乃至5のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

【請求項 7】

乳化重合により製造した乳化重合体が、メチルメタクリレート50～95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するアルキルメタクリレート5～50重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物60～95重量部を乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にアルキルアクリレートおよびメチルメタクリレートを除くアルキルメタクリレートより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%、メチルメタクリレート20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物5～40重量部を合計量が100重量部になるように添加、重合することにより得られることを特徴とする、請求項1乃至6のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

【請求項 8】

乳化重合により製造した乳化重合体が、メチルメタクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合してなる重合体の存在下に、アルキルアクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合して得られる2層重合体の存在下に、さらにアルキル(メタ)アクリレートおよび共重合性モノマーからなるモノマー混合物を重合してなる少なくとも3層構造を有することを特徴とする、請求項1乃至6のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

【請求項 9】

乳化重合により製造した乳化重合体が、(a) ブタジエンモノマー 30～100 重量%、芳香族ビニルモノマー 0～70 重量%、共重合可能なビニルモノマー 0～10 重量%、及び架橋性モノマー 0～5 重量%を含むモノマー混合物を重合して得られるブタジエン系共重合体のコア 40～90 重量部、(b) 芳香族ビニルモノマー 60～98 重量%、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有するアルキル(メタ)アクリレート 2～40 重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー 0～20 重量%を含むモノマー混合物を重合してなる内層シェル 5～40 重量部、(c) 芳香族ビニルモノマー 10～100 重量%、アルキル基の炭素数 1～8 のアルキル(メタ)アクリレート 0～90 重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー 0～50 重量%を含むモノマー混合物を重合してなる外層シェル 5～20 重量部〔(a)、(b)、(c)を合わせて 100 重量部〕からなるコアシェルグラフト共重合体であることを特徴とする、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

【請求項 10】

熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 0.1～50 重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 11】

前記熱可塑性ポリエステル樹脂が、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレンジカルボキシレート、または脂肪族ジオール若しくは環式脂肪族ジオールの少なくとも 1 種若しくはこれらの組合せ並びに少なくとも 1 種の二塩基酸から誘導される単位を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂であることを特徴とする、請求項 10 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 12】

前記ポリアルキレンテレフタレートが、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレングリコール若しくはシクロヘキサジメタノール並びにイソフタル酸から誘導される単位を含有するコポリエステルであることを特徴とする、請求項 11 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 13】

請求項 10 乃至 12 のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形体。

【請求項 14】

押出成形により得られることを特徴とする、請求項 13 に記載の成形体。

【請求項 15】

カレンダー成形により得られることを特徴とする、請求項 13 に記載の成形体。

【請求項 16】

ブロー成形により得られることを特徴とする、請求項 13 に記載の成形体。

【請求項 17】

熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 0.1～50 重量部、および発泡剤 0.1～20 重量部を配合してなる発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 18】

請求項 17 記載の発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる発泡成形体。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤およびこれを配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂の押出成形、カレンダー成形、ブロー成形、インジェクション成形、特に異型、ボード、パイプなどの押出成形における成形加工性改良のための熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤、及びそれを含む成形加工性に優れた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリエステル樹脂は透明性、機械的特性、ガスバリアー性、耐熱性などの物理的性質、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの化学的性質、経済性および再利用性の優れたポリマーであり、ボトル等の包装材料を中心に種々の分野で広く利用されている。特に最近、表面性を活かし、シート、フィルム、異型押出等の押出用途への検討がなされている。

【0003】

一方、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル樹脂は、一般に熔融粘度の温度依存性が大きいいため、融点以上の温度領域で実施されるインジェクション成形、押出成形等の熔融加工においては、熔融粘度が低く不利である。

【0004】

熱可塑性ポリエステル樹脂の成形加工性の向上を目的として、従来から、これらの樹脂と相溶性を有する共重合体を熔融粘度調整剤（増粘剤）として配合する検討がなされてきた。

【0005】

例えば、熱可塑性樹脂に対して、重量平均分子量が50万以上であり特定の（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体を配合する方法（特許文献1参照）、熱可塑性ポリエステル樹脂に対して、重量平均分子量が100万～400万であり、スチレン、グリシジルメタクリレート、（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体を配合する方法（特許文献2参照）、ポリエチレンテレフタレートに対して、5%以上のグリシジルメタクリレートを含むビニル系共重合体を配合する方法（特許文献3参照）が開示されている。しかしながら、ボードや異型、パイプなど押出成形において安定した成形性を確保するのに十分な、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の熔融粘度の飛躍的な増大は認められなかった。

【0006】

また、重量平均分子量900以上のポリグリシジルメタクリレートを添加する方法（特許文献4参照）が開示されている。この方法によれば、熔融粘度の飛躍的な増大は認められるものの、得られた成形体の収縮や光沢不足などの問題が認められた。

【0007】

そのため、押出成形において、引き取り不良、肉厚の不均一性等の寸法精度不良等に対する成形加工性改善、および成形品の収縮、光沢不足、表面荒れ等に対する表面性改善が強く望まれていた。

【0008】

また、熱可塑性ポリエステル樹脂は一般に加水分解して低分子量化しやすいために、熔融粘度がさらに低くなり、熔融加工が一層困難になる。この熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解反応は、乳化剤などのイオン性夾雑物の影響を受けて促進されやすいため、乳化剤が多く残存する乳化重合法を用いて熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の重合するのは不利である。

【0009】

この問題を改善するための方法として、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の重合法と

してイオン性夾雑物を殆んど使用しない懸濁重合を選択することが考えられる。しかしながら、懸濁重合では微粉が多く発生し、脱水時における固液分離性が悪くなり、また脱水排水中へ微粉が流出するという問題がある。

【００１０】

更に、熱可塑性ポリエステル樹脂への分散性をよくするために比較的低分子量の重合体を製造する場合、乾燥工程において重合体が熱融着したり、パウダーブロッキング性が悪化するという問題がある。

【特許文献１】特開平１－２６８７６１号公報

【特許文献２】特開平６－４１３７６号公報

【特許文献３】特開昭６２－１８７７５６号公報

【特許文献４】特開昭６２－１４９７４６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明は熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を飛躍的に増大させ、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、インジェクション成形および発泡成形において、安定した成形加工を可能にし、かつ表面性が優れた成形体を得るための熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤およびそれを含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を得ることを課題とする。

【００１２】

また、低分子量の重合体を製造する場合における乾燥工程での熱融着の問題、懸濁重合においては微粉が多く発生し、脱水時にろ過性が悪いという問題、熱可塑性ポリエステル樹脂を成形加工する場合の、熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解による熔融粘度の低下の問題を解決することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

本発明者らは、前記のような実状に基づき鋭意検討を行なった結果、特定の種類および量の単量体混合物を懸濁重合により重合し、比較的低い範囲の重量平均分子量になるように重合させ、その懸濁重合体粒子の表面を乳化重合により得られる硬質の重合体で被覆して得られる重合体を熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として用いることにより、従来の技術には見られない飛躍的な増粘効果が得られ、前記課題が一挙に解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【００１４】

即ち本発明の第１は、懸濁重合により製造したガラス転移温度が６０℃以上で体積平均粒子径が５０～５００μmの範囲である重合体粒子１００重量部を、乳化重合により製造した乳化重合体０．５～３０重量部で被覆した熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤であって、前記懸濁重合により製造した重合体粒子が熱可塑性ポリエステル樹脂との反応性を有することを特徴とする、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤に関する。

【００１５】

好ましい実施態様は、懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、（ａ）エポキシ基含有（メタ）アクリレート１５～１００重量部、（ｂ）これと共重合可能なビニルモノマー０～８５重量部【（ａ）、（ｂ）を合わせて１００重量部】を重合することにより得られ、重量平均分子量が１０００～４０万であることを特徴とする、前記の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤に関する。

【００１６】

好ましい実施態様は、懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、（ａ）エポキシ基含有（メタ）アクリレート１５～９５重量部、（ｂ）他の（メタ）アクリレート５～８５重量部、及び（ｃ）これらと共重合可能なビニルモノマー０～８０重量部【（ａ）、（ｂ）、（ｃ）を合わせて１００重量部】を重合することにより得られ、重量平均分子量が４万～１５万であることを特徴とする、前記いずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤に関する。

【0017】

好ましい実施態様は、懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、(a) エポキシ基含有(メタ)アクリレート15～95重量部、(b) 芳香族ビニルモノマー5～85重量部、及び(c) これらと共重合可能な他のモノマー0～80重量部[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量部]を重合することにより得られ、重量平均分子量が4万～15万であることを特徴とする、前記いずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤に関する。

【0018】

好ましい実施態様は、懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子の屈折率が1.55～1.58であることを特徴とする、前記いずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤に関する。

【0019】

好ましい実施態様は、乳化重合により製造した乳化重合体のピカット軟化温度が80℃以上であることを特徴とする、前記いずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤に関する。

【0020】

好ましい実施態様は、乳化重合により製造した乳化重合体が、メチルメタクリレート50～95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するアルキルメタクリレート5～50重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物60～95重量部を乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にアルキルアクリレートおよびメチルメタクリレートを除くアルキルメタクリレートより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%、メチルメタクリレート20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物5～40重量部を合計量が100重量部になるように添加、重合することにより得られることを特徴とする、前記いずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤に関する。

【0021】

好ましい実施態様は、乳化重合により製造した乳化重合体が、メチルメタクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合してなる重合体の存在下に、アルキルアクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合して得られる2層重合体の存在下に、さらにアルキル(メタ)アクリレートおよび共重合性モノマーからなるモノマー混合物を重合してなる少なくとも3層構造を有することを特徴とする、前記いずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤に関する。

【0022】

好ましい実施態様は、乳化重合により製造した乳化重合体が、(a) ブタジエンモノマー30～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～70重量%、共重合可能なビニルモノマー0～10重量%、及び架橋性モノマー0～5重量%を含むモノマー混合物を重合して得られるブタジエン系共重合体のコア40～90重量部、(b) 芳香族ビニルモノマー60～98重量%、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有するアルキル(メタ)アクリレート2～40重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%を含むモノマー混合物を重合してなる内層シェル5～40重量部、(c) 芳香族ビニルモノマー10～100重量%、アルキル基の炭素数1～8のアルキル(メタ)アクリレート0～90重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー0～50重量%を含むモノマー混合物を重合してなる外層シェル5～20重量部[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量部]からなるコアシェルグラフト共重合体であることを特徴とする、前記いずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤に関する。

【0023】

本発明の第2は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、前記いずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤0.1～50重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0024】

好ましい実施態様は、前記熱可塑性ポリエステル樹脂が、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレンジカルボキシレート、または脂肪族ジオール若しくは環式脂肪族ジオールの少なくとも１種若しくはこれらの組合せ並びに少なくとも１種の二塩基酸から誘導される単位を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂であることを特徴とする、前記の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【００２５】

好ましい実施態様は、前記ポリアルキレンテレフタレートが、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレングリコール若しくはシクロヘキサジメタノール並びにイソフタル酸から誘導される単位を含有するコポリエステルであることを特徴とする、前記の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【００２６】

本発明の第３は、前記いずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形体に関する。

【００２７】

好ましい実施態様は、押出成形により得られることを特徴とする、前記の成形体に関する。

【００２８】

好ましい実施態様は、カレンダー成形により得られることを特徴とする、前記の成形体に関する。

【００２９】

好ましい実施態様は、ブロー成形により得られることを特徴とする、前記の成形体に関する。

【００３０】

本発明の第４は、熱可塑性ポリエステル樹脂１００重量部に対して、前記いずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤０．１～５０重量部、および発泡剤０．１～２０重量部を配合してなる発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【００３１】

本発明の第５は、前記の発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる発泡成形体に関する。

【発明の効果】

【００３２】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は、熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を飛躍的に増大できる。この熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、インジェクション成形および発泡成形において安定した加工を可能とし、得られる成形品の表面性および透明性も改善される。

【００３３】

また懸濁重合で得られた本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は、低分子量であるためにガラス転移温度が低く、そのままでは製造時に乾燥工程で熱融着を起こしたりパウダーブロッキング性が悪化しやすいが、その表面に乳化重合で得られた硬質粒子を被覆することにより、熱融着性を大幅に改善することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３４】

本発明においては、懸濁重合により製造したガラス転移温度が６０℃以上で体積平均粒子径５０～５００μmの、熱可塑性ポリエステル樹脂との反応性を有する重合体粒子１００重量部を、乳化重合により製造した乳化重合体０．５～３０重量部で被覆した熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤であることに特徴を有する。

【００３５】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は、たとえば、熱可塑性ポリエステル樹脂１００重量部に対し０．１～５０重量部を添加することにより、熱可塑性ポリエステル樹脂

脂組成物が本来有する、優れた物理的、化学的特性を損なうことなく、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、またはインジェクション成形などにおける溶融加工時の溶融粘度を飛躍的に向上させることができ、前記熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の添加により期待される効果を顕著に発現させることができる。

【0036】

本発明において、懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子を構成する単量体成分として、エポキシ基含有（メタ）アクリレート、ヒドロキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート、アルコキシ基含有アルキル（メタ）アクリレートなどの官能基を有する（メタ）アクリレートや、イソシアナート基、酸無水物基、酸塩化物基などの官能基を有する単量体などに例示される熱可塑性ポリエステル樹脂との反応性を有する単量体を含有することが好ましい。中でも反応性が良好である点から、エポキシ基含有（メタ）アクリレートを含有することが好ましい。なお、本発明において、特に断らない限り、例えば（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよび／またはメタクリレートを意味する。

【0037】

前記エポキシ基含有（メタ）アクリレートの具体例としては、たとえばグリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有メタクリレートなどが例示されうる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらは懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子中に、15～100重量部、好ましくは15～95重量部、さらに好ましくは20～95重量部含まれることが、安定した押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、インジェクション成形等が可能なレベルまで熱可塑性ポリエステルの溶融粘度を向上させる点から好ましい。

【0038】

前記ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどが例示されうる。前記カルボキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、メタクリル酸、アクリル酸などが例示されうる。前記アルコキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、エトキシメタクリレート、エトキシアクリレート、メトキシメタクリレート、メトキシアクリレートなどが例示される。

【0039】

本発明においては、懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、（a）エポキシ基含有（メタ）アクリレート15～95重量部、（b）他の（メタ）アクリレート5～85重量部、及び（c）これらと共重合可能なビニルモノマー0～80重量部【（a）、（b）、（c）を合わせて100重量部】を重合することにより得られることが好ましい。

【0040】

前記他の（メタ）アクリレートとしては特に制限はないが、たとえば2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレートなどのアルキル基の炭素数1～8のアルキルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルメタクリレートなどのアルキル基の炭素数1～8のアルキルメタクリレートが好ましく例示されうる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらは懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子中に、0～85重量部、好ましくは5～85重量部、さらに好ましくは5～80重量部含まれることが、熱可塑性ポリエステルの溶融粘度を、安定した押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、インジェクション成形が可能なレベルまで向上させる点から好ましい。

【0041】

本発明における前記共重合可能なビニルモノマーとしては、エポキシ基含有（メタ）アクリレート、他の（メタ）アクリレート等と共重合可能であれば特に制限はされないが、

例えば、芳香族ビニルモノマーあるいはシアン化ビニルモノマーが例示されうる。前記芳香族ビニルモノマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなどが例示され、熱可塑性ポリエステル樹脂の優れた透明性を維持する点から好ましい。また前記シアン化ビニルモノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが例示されうる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子中に、0～80重量部、好ましくは0～80重量部、より好ましくは0～75重量部含まれることが、熱可塑性ポリエステルの溶融粘度を、安定したカレンダー成形、ブロー成形、押出成形等が可能なレベルまで向上できる点から好ましい。

【0042】

本発明における懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子の屈折率は、とくに限定はないが、熱可塑性ポリエステルの優れた透明性を維持することを目的とする場合は、1.55～1.58に調整することが好ましい。熱可塑性ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートの場合は屈折率を1.57、PETGの場合は屈折率を1.56程度にあわせることが、より好ましい。なお、本発明における屈折率は23℃における値であり、例えば、文献値（ポリマーハンドブック第4版、JOHN WILEY & SONS社、等）をもとに計算して求めることができる。

【0043】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤における懸濁重合により製造した重合体の重量平均分子量は、特に限定はないが、1000～40万であることが、熱可塑性ポリエステルの溶融粘度を、安定した押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、インジェクション成形が可能なレベルまで向上できるために好ましい。より好ましくは4万～30万であり、さらに好ましくは4万～20万であり、とくに好ましくは4万～15万である。なお、前記重量平均分子量は、例えば、試料をクロロホルムに溶解させ、その可溶分を、ポリメチルメタクリレートを基準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（WATERS社製、510型ポンプ410RI486UV）を使用して求めることができる。

【0044】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤においては、熱可塑性ポリエステル樹脂と反応性を有する重量体粒子は、懸濁重合で製造することが必須条件である。これにより、熱可塑性ポリエステルの加水分解による溶融粘度の低下を抑制する効果が向上する。また、得られる懸濁重合体粒子を乳化重合により製造した乳化重合体で被覆することが、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤のパウダーブロッキング性を改善するための必須条件である。パウダーブロッキング性の改善の観点から、前記乳化重合体のピカット軟化温度は80℃以上、更には85℃以上、特に90℃以上であることが好ましい。なお、ピカット軟化温度は、例えば、JIS K-7206、A50法（試験荷重10N、昇温速度50℃/hr）により求めることができる。

【0045】

前記熱可塑性ポリエステル樹脂と反応性を有する重量体粒子を懸濁重合法で製造する場合、公知の方法に従って、単量体混合物を適当な媒体、分散安定剤、連鎖移動剤および重合開始剤等の存在下で行うことができる。懸濁重合において使用される前記媒体は、通常、水である。

【0046】

前記分散安定剤としては、公知の無機系分散剤や有機系分散剤が使用できる。無機系分散剤としては、炭酸マグネシウム、第三リン酸カルシウム等が、また、有機系分散剤としては、デンプン、ゼラチン、アクリルアミド、部分ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸およびその塩、セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、スルホン化ポリスチレン等の天然物および合成高分子分散剤、さらには、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩等の低分子分散剤あるいは乳化剤などがあげられる。

【0047】

前記重合開始剤としては特に限定はないが、公知の油溶性の重合開始剤などが使用される。例えば、通常の有機過酸化物、アゾ化合物などを単独で用いてもよい。好ましい有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどがあげられる。また、好ましいアゾ化合物としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリルなどがあげられる。

【0048】

前記連鎖移動剤としては特に限定はないが、例えばｔ－ドデシルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｔ－デシルメルカプタン、ｎ－デシルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、２－エチルヘキシルチオグリコレートなどのアルキルエステルメルカプタンなどが使用され得るが、成形加工時に臭気が発生しない点から２－エチルヘキシルチオグリコレートなどのアルキルエステルメルカプタンが好ましい。

【0049】

前記重合反応時の温度や時間なども特に限定はなく、目的に応じて所望の値になるように適宜調整すればよい。

【0050】

懸濁重合による製造方法としては、単量体または単量体混合物を水に懸濁させた後、重合反応を開始する方法、または単量体あるいは単量体混合物の一部を水に懸濁させ重合反応を開始し、重合反応の進行に伴い、残りの単量体あるいは単量体混合物の水懸濁液を１段あるいは数段に分けて、あるいは連続的に重合反応槽へ追加して重合反応を実施する方法等、公知の手法を用いることができる。

【0051】

本発明において、懸濁重合法により得られる重合体粒子は、体積平均粒子径が５０～５００μm程度であることが好ましい。体積平均粒子径が５０μmより小さい場合には、脱水時にろ過性が悪化する、脱水後の含水率が高くなり乾燥効率が低下する等の傾向がある。体積平均粒子径が５００μmより大きい場合には、重量平均分子量の制御が困難になる傾向がある。懸濁重合により得られる重合体粒子の体積平均粒子径は、例えば、日機装株式会社製粒度分析計マイクロトラックＦＲＡ等を用いて測定することができる。

【0052】

本発明において、懸濁重合法により得られる重合体粒子は、乾燥工程等での熱融着性、パウダーブロッキング性の点から、ガラス転移温度が６０℃以上であることが好ましく、さらには７０℃以上であることがより好ましい。

【0053】

本発明における熱可塑性ポリエステル樹脂と反応性を有する重合体粒子は、懸濁重合により製造することが必要である。懸濁重合により製造した重合体粒子は乳化重合により製造した重合体と比較し、得られる重合体中に残存するイオン性夾雑物等を減少することができるため、本発明に係る増粘剤中に残存するトータルのイオン性夾雑物量を減少することから、熱可塑性ポリエステルの加水分解が抑制され、熔融粘度の低下を抑制することが可能となる。

【0054】

次に、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤における、懸濁重合体粒子を被覆するための乳化重合体について説明する。これらは、熱可塑性ポリエステルの品質改良剤として広範に用いられているが、本発明の重合体粒子として回収した場合においても、それらの有する様々な品質向上効果を発現させることが可能となり、生産性を向上できるという点から、ビニル系単量体を乳化重合して得られる乳化重合体であることが好ましい。

【0055】

例えば、（１）メチルメタクリレート５０～９５重量％、炭素数２～８のアルキル基を

有するアルキルメタクリレート5～50重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物60～95重量部を乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にアルキルアクリレートおよびメチルメタクリレートを除くアルキルメタクリレートより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%、メチルメタクリレート20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物5～40重量部を合計量が100重量部になるように添加、重合することにより得られる乳化重合体、(2)メチルメタクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合してなる重合体の存在下に、アルキルアクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合して得られる2層重合体の存在下に、さらにアルキル(メタ)アクリレートおよび共重合性モノマーからなるモノマー混合物を重合してなる少なくとも3層構造を有する乳化重合体、(3)(a)ブタジエンモノマー30～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～70重量%、共重合可能なビニルモノマー0～10重量%、及び架橋性モノマー0～5重量%を含むモノマー混合物を重合して得られるブタジエン系共重合体のコア40～90重量部、(b)芳香族ビニルモノマー60～98重量%、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有するアルキル(メタ)アクリレート2～40重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%を含むモノマー混合物を重合してなる内層シェル5～40重量部、(c)芳香族ビニルモノマー10～100重量%、アルキル基の炭素数1～8のアルキル(メタ)アクリレート0～90重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー0～50重量%を含むモノマー混合物を重合してなる外層シェル5～20重量部[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量部]からなるコアシェルグラフト共重合体である乳化重合体、等が好ましく使用されうる。

【0056】

上記(1)～(3)に記載した乳化重合体の一般的な製造方法は、例えば、特開平2-269755号公報等に詳細に記述されているが、これに限定されるものではない。

【0057】

前記乳化重合により得られる乳化重合体の体積平均粒子径には特に制限はないが、通常の乳化重合で得られる体積平均粒子径0.05～0.5 μ m程度の重合体粒子を用いることができる。なお、乳化重合体の体積平均粒子径は、例えば、日立製作所製のU-2000スペクトロフォトメーターを使用して546nmの波長の光散乱を用いて測定することができる。

【0058】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の製造方法については、例えば、懸濁重合により製造した重合体懸濁液と、乳化重合により製造した重合体ラテックスを混合し、その混合物に電解質水溶液を接触させることにより、懸濁重合により製造した重合体粒子を、乳化重合により製造した乳化重合体で被覆することができる。

【0059】

懸濁重合により製造した重合体懸濁液と乳化重合により製造した乳化重合ラテックスの混合は、重合体懸濁液の攪拌下に、乳化重合ラテックスを、あるいは乳化重合ラテックスの攪拌下に重合体懸濁液を添加することにより実施するのが好ましい。乳化重合ラテックスと重合体懸濁液の混合時における乳化重合ラテックスおよび重合体懸濁液の固形分濃度についてはとくに制限はないが、通常の重合操作で得られる乳化重合ラテックスまたは重合体懸濁液をそのまま用いるのが製造上最も簡便であり、通常は、乳化重合体25～45重量%、懸濁液33～45重量%であるのが好ましい。混合時の温度は、その後の熱処理操作のユーティリティー使用量を考慮すると、5℃以上が好ましい。

【0060】

次に、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を製造するにあたり、上記のように、重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物に電解質水溶液を接触させることについて説明する。前記電解質水溶液との接触は、攪拌下に、重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物へ電解質水溶液を添加することにより実施するのが好ましい。この操作により、懸濁重合時に生成した微粒子重合体が、乳化重合体粒子とともに懸濁重合体粒子表面に凝

析し、懸濁重合体粒子表面を被覆することができる。これにより、懸濁重合において発生した微粉を除去できるため、脱水時における固液分離性の悪化や、脱水排水中への微粉の流出に関する問題を改善することができる。

【0061】

前記電解質水溶液としては、高分子ラテックスを凝析・凝固しうる性質を有する有機酸（若しくはその塩）または無機酸（若しくはその塩）の水溶液であれば良いが、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、塩化カルシウム、硫酸第一鉄、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、塩化バリウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、硫酸第二鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバン等の無機塩類の水溶液、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類の水溶液、酢酸、ギ酸等の有機酸類およびそれらの水溶液、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カルシウム等の有機酸塩類の水溶液を単独または2種以上を混合して用いることができる。特に、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化バリウム、塩化第一鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバン、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸の水溶液を好適に用いることができる。

【0062】

前記電解質水溶液の濃度は、0.001重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上である。電解質水溶液の濃度が0.001重量%以下の場合には、乳化重合体粒子を凝析させるために多量の電解質水溶液を添加する必要があり、その後の熱処理操作時のユーティリティー使用量が多くなるため好ましくない。

【0063】

前記重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物に対する電解質水溶液の添加は、乳化重合体のピカット軟化温度以下の温度で実施するのが好ましい。電解質水溶液を添加する際の混合物の温度が乳化重合体のピカット軟化温度を超える場合には、例えば、生成する重合体粒子の形状が歪になり脱水後含水率が高くなる、未凝固の乳化重合体が残存し極度の固液分離性の悪化を招く、若しくは重合体粒子間の凝集が頻発するなどの問題が発生することがあるため、好ましくない。

【0064】

前記重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物へ電解質水溶液を添加する際は、懸濁一乳化混合重合体懸濁液の固形分濃度を20～50重量%に調整した後、実施するのが好ましい。前記固形分濃度が20重量%未満の場合は、電解質水溶液添加後も系中に微粒子重合体が残存する場合があります、一方、前記固形分濃度が50重量%より高い場合は、乳化重合体を介した二次凝集粒子が生成する場合があります、脱水後の含水率が高くなる傾向があるため好ましくない。

【0065】

本発明の増粘剤における懸濁重合体と乳化重合体の固形分重量比は、好ましくは懸濁重合体100重量部に対して、乳化重合体が0.5～30重量部であり、より好ましくは1～20重量部、さらに好ましくは2～15重量部、とくに好ましくは3～10重量部である。懸濁重合体100重量部に対して、乳化重合体が0.5重量部未満の場合は、電解質水溶液添加後も系中に微粒子重合体が残存し、そのため固液分離性が悪化する傾向があり、得られた増粘剤を乾燥する際に、乾燥機内壁面への付着が多くなる傾向があるため好ましくない。また、懸濁重合体100重量部に対して、乳化重合体が30重量部を超える場合は、乳化重合体を介した二次凝集粒子が生成しやすくなる傾向があり、また、残存する乳化剤量が多くなるため、熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解を促進しやすくなり、増粘効果が低下する傾向があり、好ましくない。

【0066】

本発明の増粘剤を製造するにあたり、重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物にお

ける乳化重合ラテックスの比率が高い場合、電解質水溶液の添加速度が極端に速い場合、または電解質水溶液の濃度が極端に高い場合には、電解質水溶液を添加する際に著しい粘度上昇が見られる場合がある。このような場合は、系中に適時水を加えるなど、通常の攪拌状態が維持できる程度に系の粘度を低下させる操作を実施すればよい。電解質水溶液の量は、懸濁重合体懸濁液と乳化重合ラテックスとの混合物中における乳化重合体の比率により異なるが、熱処理後に未凝固の乳化重合体粒子が存在しなくなる量以上を添加すればよい。

【0067】

例えば、前記電解質水溶液が酸性水溶液であって造粒後の懸濁液が酸性を示す場合は、水酸化ナトリウムなどのアルカリで中和した後、また前記電解質水溶液が中性水溶液の場合はそのまま、50～120℃で熱処理を行うのが好ましい。これにより、懸濁重合体粒子表面を被覆した乳化重合体粒子の凝集体が緻密化し、得られる増粘剤の含水率を低下することができる。

【0068】

その後、通常の方法で脱水および乾燥を行うことにより、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤が得られる。

【0069】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物における熱可塑性ポリエステル樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤との配合割合は必要に応じて幅広く採用できるが、好ましくは熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤0.1～50重量部であり、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは0.5～7重量部である。熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の配合量が0.1重量部未満では熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性を実現できない傾向があり、一方、50重量部を超える範囲では、熔融粘度が高すぎ、得られる成形体が収縮したり、その光沢や透明性が失われる場合がある。

【0070】

前記熱可塑性ポリエステル樹脂としては特に制限されないが、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤との反応性が高いという点から、例えば、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレンジカルボキシレート、または脂肪族ジオール若しくは環式脂肪族ジオールの少なくとも1種若しくはこれらの組合せ並びに少なくとも1種の二塩基酸から誘導される単位を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂であることが好ましい。

【0071】

前記ポリアルキレンテレフタレートとしては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリペンチレンテレフタレート等、または2種のグリコール（例えばエチレングリコールおよびシクロヘキサジメタノール）または2種の二塩基酸（例えばテレフタル酸およびイソフタル酸）から誘導される単位を含有する芳香族コポリエステルが例示されるが、中でもポリエチレンテレフタレート、またはエチレングリコール若しくはシクロヘキサジメタノール並びにイソフタル酸から誘導される単位を含有するコポリエステルであることが好ましい。

【0072】

前記ポリアルキレンナフタレンジカルボキシレートとしては、例えば、ポリナフタレンジカルボキシレートが例示される。

【0073】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を製造する方法としては特に限定はなく、公知の方法を採用することができる。例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂および熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を予めヘンシェルミキサー、タンブラーなどを用いて混合した後、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロールなどを用いて熔融混練することにより樹脂組成物を得る方法などを採用することができる。

【0074】

更に、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、熱可塑性ポリエス

ル樹脂用増粘剤を50重量部を超えた範囲で混合した高濃度のマスターバッチを予め製造しておき、実際の成形加工時に、0.1～50重量部の範囲で所望の添加量になるように前記マスターバッチを熱可塑性ポリエステル樹脂と混合、希釈して使用してもよい。

【0075】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、展着剤、滑剤、耐衝撃改質剤、可塑剤、着色剤、充填剤などの他の添加剤を単独または2種以上を組合せて添加してもよい。

【0076】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からの成形体を得る方法は特に限定されるものではなく、一般に用いられている成形法に適用できるが、例えば押出成形法、カレンダー成形法、ブロー成形法、インジェクション成形法などに好ましく適用できる。本発明によれば、溶融加工時において、より高い溶融粘度が要求される押出成形法やカレンダー成形法においても安定した加工性を発現し、かつ、表面性が良好な成形品を得ることができる。

【0077】

本発明においては、前記熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に更に発泡剤を配合することにより、発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を得ることができる。

【0078】

本発明において使用できる発泡剤としては、とくに限定されるものではなく、窒素ガス、炭酸ガス、ヘリウム等の不活性ガス、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の飽和炭化水素、テトラフルオロメタン、フロン等のハロゲン化炭化水素、などの物理発泡剤や、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等の熱分解型無機発泡剤、N，N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N，N'－ジメチルーN，N'－ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物、ペンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物等の熱分解型有機発泡剤、などの熱分解型発泡剤が用いられる。これらは単独または2種以上を混合して使用できる。中でも、発泡効率や防爆構造を付与した発泡成形設備を使用しなくてもよい点から熱分解型発泡剤を用いるのが好ましく、熱分解型無機発泡剤では、重炭酸ナトリウムが発泡効率、コストの面から特に好ましい。また熱分解型有機発泡剤では、アゾジカルボンアミドが発泡効率、コストの面から特に好ましい。

【0079】

前記発泡剤の添加量は、その目的に応じ、とくに限定されるものではないが、通常、前記ポリエステル樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.2～10重量部、さらに好ましくは0.3～5重量部である。発泡剤の添加量が0.1重量部未満の場合、十分な発泡倍率の成形体を得られにくく、一方、20重量部をこえると、発泡セルの破れが多く発生し、発泡成形体が収縮して表面性が悪化する傾向がある。

【0080】

本発明の発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、発泡成形体のセルを均一にし、また発泡成形体の強度を向上させるために、さらに充填剤を添加してもよい。

【0081】

前記充填剤としては、たとえば、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、ウォラストナイト、クレー、ガラス繊維などがあげられる。

【0082】

本発明の発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、押出成形におけるモーター負荷を低減するための相溶化剤、ペレットとパウダーが分級するのを防ぐための展着剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、および着色剤などの他の添加剤を単独または2種以上を組合せて添加してもよい。

【0083】

本発明の発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の製造方法はとくに限定されない。たとえば、前記熱可塑性ポリエステル樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤、熱分解型発泡剤、およびそのほかの添加剤などを混合後、樹脂組成物に適した温度で単軸、二軸押出機などのような熔融混練機により熔融混練する方法などにより製造することができる。

【0084】

本発明の発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の成形加工法はとくに限定されるものではなく、一般に用いられている発泡成形法、たとえば押出発泡成形法などが適用できる。

【実施例】

【0085】

以下、実施例および比較例に基づき、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において「部」は「重量部」を示す。また、グリシジルメタクリレートはGMA、グリシジルアクリレートはGA、メチルメタクリレートはMMA、ブチルアクリレートはBA、スチレンはST、 α -メチルスチレンは α MST、アリルメタクリレートはALMA、ラウロイルパーオキシドはLPO、2-エチルヘキシルチオグリコレートは2EHTGと略す。

【0086】

以下の実施例および比較例で用いた評価方法を、以下にまとめて示す。

【0087】

(重合転化率の測定)

次式により重合転化率を算出した。

重合転化率(%) = 重合体生成量 / 単量体仕込量 \times 100

【0088】

(重量平均分子量の測定)

懸濁重合体の重量平均分子量は、試料をクロロホルムに溶解させ、その可溶分を、ポリメチルメタクリレートを基準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(WATERS社製、510型ポンプ410RI486UV)を用いて測定した。

【0089】

(懸濁重合体の体積平均粒子径の測定)

懸濁重合体の体積平均粒子径は、日機装株式会社製粒度分析計(マイクロトラックFRA)を用いて測定した。

【0090】

(乳化重合体の体積平均粒子径の測定)

乳化重合体の体積平均粒子径は、日立製作所製のU-2000スペクトロフォトメーターを使用して546nmの波長の光散乱を用いて測定した。

【0091】

(ガラス転移温度の測定)

懸濁重合体のガラス転移温度は、試料を100℃まで昇温してメルトクエンチした後、示差走査熱量測定法(昇温速度10℃/分)により求めた。

【0092】

(屈折率の測定)

懸濁重合体の屈折率は、23℃における値であり、文献値(ポリマーハンドブック第4版、JOHN WILEY & SONS社)をもとに計算して求めた。

【0093】

(ピカット軟化温度の測定)

乳化重合体のピカット軟化温度は、JIS K-7206、A50法(試験荷重10N、昇温速度50℃/hr)により求めた。

【0094】

(ペレット作製条件)

1. 熱可塑性ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートの場合

140℃で5時間乾燥したポリエチレンテレフタレート（三菱化学株式会社製、NOVAPLEX GM-330、固有粘度値；0.65）100部と、増粘剤試料5部の混合物を、日本製鋼所株式会社製44mm二軸押出機（TEX44）を用いて、以下の条件（成形温度、スクリュウ回転数、吐出量、ダイス径）で熔融混練させ、ペレットを作製した。

シリンダ温度：C1=230℃、C2=240℃、C3=240℃、C4=250℃、C5=260℃、C6=260℃、ダイス=270℃

スクリュウ回転数：100rpm

吐出量：20kg/hr

ダイス径：3mmφ

2. 熱可塑性ポリエステル樹脂がPETGの場合

70℃で8時間乾燥したPETG（イーストマンケミカル社製、PROVISTA）100部および増粘剤試料5部の混合物を、44mm二軸押出機（日本製鋼所株式会社製、TEX44）を用いて、以下の条件（成形温度、スクリュウ回転数、吐出量およびダイス径）で熔融混練させ、ペレットを作製した。

シリンダ温度：C1=180℃、C2=195℃、C3=215℃、C4=220℃、C5=220℃、C6=230℃、ダイス温度=235℃

スクリュウ回転数：100rpm

吐出量：20kg/hr

ダイス径：3mmφ

【0095】

（押出成形条件）

上記のような方法で作製したペレットを、ブラベンダー社製20mm単軸押出機を用いて、以下の条件（成形温度、スクリュウ回転数、吐出量およびダイスのサイズ）で押出成形し、押出成形体を得た。

シリンダ温度：C1=250℃、C2=270℃、C3=270℃、ダイス=250℃

スクリュウ回転数：50rpm

吐出量：3kg/hr

ダイスのサイズ：幅50mm×厚さ3mm

【0096】

（耐ドロダウニング性の評価）

単軸押出機におけるダイ出口から吐出する熔融樹脂を引き取り、樹脂が自重に耐えられなくなってドロダウニングし始めるときの、熔融樹脂のストランドの長さを測定し、この引取距離を押出成形での引取りやすさの指標とした。なお、数値が大きい方が、耐ドロダウニング性が良好であることを示す。

【0097】

（パウダーの熱融着性の評価）

直径3cmのアルミニウム製容器の底に0.5gの増粘剤試料パウダーを薄く敷き、オーブン中で1時間加熱したときにパウダーがメルトして金属壁面に粘着する温度を測定、比較した。

【0098】

（成形体表面の光沢の評価）

成形体表面の光沢は、前記押出成形により得られる平板状の成形体の表面を、光沢計（ガードナー社製、マイクログロス60°）を使用して測定した。

【0099】

（透明性評価）

上記ペレットを、2軸ロール（関西ロール株式会社製、8インチテストロール）を用い180℃にて5分間の熔融混練した後、プレス機（神藤金属工業社製、F型油圧プレス）を用い、温度180℃、プレス圧50kg/cm²、時間15分でプレスを行い、3cm×4cm×3mmの成形品を得た。得られた成形品の全光線透過率および曇価を、グロス

メーター（日本電色工業社製、Σ 8 0 - V G - 1 D）を用いて、A S T M - D - 1 0 0 3 に準じて測定した。全光線透過率の数字が大きいほど、また、曇価は数字が小さいほど、透明性がよいことを示す。

【 0 1 0 0 】

（発泡倍率の評価）

熱可塑性ポリエステル樹脂組成物非発泡成形体の比重を測定したのち、シンシナティーマイラクロン社製 C M T - 4 5 で押出発泡成形し、得られた平板状成形体（熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の発泡成形体）の比重を測定し、その測定値をもとに次式により発泡倍率を算出した。

【 0 1 0 1 】

発泡倍率＝（熱可塑性ポリエステル樹脂組成物非発泡成形体の比重）／（熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の発泡成形体の比重）

なお、発泡成形条件を以下に示す。

【 0 1 0 2 】

（発泡成形条件）

成形温度：C 1 = 2 3 0 ℃、C 2 = 2 6 0 ℃、C 3 = 2 6 0 ℃、アダプター = 2 5 0 ℃、
ダイス = 2 3 0 ℃

スクリー回転数：1 0 r p m

吐出量：1 0 k g / h r

ダイス：5 m m × 1 8 0 m m

【 0 1 0 3 】

（発泡成形体の表面性の評価）

得られた発泡成形体の表面性については、外観性を目視観察し、以下の基準で評価した。

A：表面の凹凸がほとんど見られず、外観がすぐれているもの。

B：表面の凹凸が見られるが、あまり目立たないもの。

C：表面の凹凸が多く見られ、外観がややわるいもの。

D：表面の凹凸がはなはだしく、外観がわるいもの。

【 0 1 0 4 】

（合成例）

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の懸濁重合体懸濁液の合成例 1、懸濁重合体を被覆するために用いる乳化重合体ラテックスの合成例 2、3 および 4、懸濁重合体の表面に乳化重合体を被覆した増粘剤試料の合成例 5、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の乳化重合法による合成例 6 を以下に示す。

【 0 1 0 5 】

（合成例 1）懸濁重合体懸濁液の調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水 2 0 0 部、第三リン酸カルシウム 0 . 6 部、 α オレフィンスルホン酸ナトリウム 0 . 0 0 5 部を入れた。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応器を 4 0 ℃ に昇温した。次いでラウロイルパーオキシド 1 . 0 部を添加し 1 5 分間攪拌した後、G M A 4 0 部、M M A 4 5 部、B A 1 5 部、2 E H T G 0 . 7 部の単量体混合物を添加し、単量体の分散粒子径が 2 0 0 μ m 程度となるように攪拌機の回転数を調整した。その後、反応容器を 6 0 ℃ に昇温して 3 時間重合を行い、さらに 8 0 ℃ に昇温して 2 時間攪拌して重合を完結させ、重合体固形分濃度 3 5 重量 % の懸濁重合体懸濁液を得た。重合転化率は 9 9 . 6 % であり、体積平均粒子径は 2 0 0 μ m であった。また懸濁重合体粒子のガラス転移温度は 7 4 ℃ であり、重量平均分子量は 5 2 0 0 0 であった。

【 0 1 0 6 】

（合成例 2）乳化重合体ラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水 2 2 0 部、ホウ酸 0 . 3 部、炭酸ナトリウム 0 . 0 3 部、N - ラウロイルサルコシン酸ナトリウム 0 . 0 9 部、ホルムアルデヒドスル

ホキシル酸ナトリウム 0.09 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.006 部、および硫酸第一鉄 7 水塩 0.002 部を仕込み、窒素置換後、80℃に昇温した。これに MMA 25 部、ALMA 0.1 部、t-ブチルヒドロパーオキサイド 0.1 部よりなるモノマー混合物のうち 25%を一括して仕込み、45 分間重合を行った。続いてこの混合液の残り 75%を 1 時間にわたって連続追加した。追加終了後、同温度で 2 時間保持し重合を完結させた。また、この間に 0.2 重量部の N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウムを追加した。得られた最内層架橋メタクリル系重合体ラテックス中の重合体粒子の体積平均粒子径は、0.16 μm であり、重合転化率は 98.0%であった。続いて、得られた架橋メタクリル系重合体ラテックスを窒素気流中で 80℃に保ち、過硫酸カリウム 0.1 部を添加した後、BA 4 1 部、ST 9 部、ALMA 1 部のモノマー混合液を 5 時間にわたって連続追加した。この間にオレイン酸カリウム 0.1 部を 3 回に分けて添加した。モノマー混合液の追加終了後、重合を完結させるためにさらに過硫酸カリウムを 0.05 部添加し、2 時間保持した。得られた重合体の体積平均粒子径は 0.23 μm であり、重合転化率は 99.0%であった。続いて、得られた上記ゴム状重合体ラテックスを 80℃に保ち、過硫酸カリウム 0.02 部を添加した後、MMA 24 部、BA 1 部、t-ドデシルメルカプタン 0.1 部の混合液を 1 時間にわたって連続追加した。モノマー混合液の追加終了後 1 時間保持し、体積平均粒子径が 0.25 μm の多層構造を持つ乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) を得た。なお、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) のピカット軟化温度は 88℃であった。

【0107】

(合成例 3) 乳化重合体ラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水 200 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 1 部、および過硫酸カリウム 0.03 部を仕込み、窒素置換後、65℃に昇温した。これに MMA 84 部、および BA 16 部よりなるモノマー混合物を 4 時間かけて加えた後、1 時間加熱攪拌を続け、重合反応を完結させた。その後、BA 11 部および MMA 9 部よりなるモノマー混合物を 1 時間かけて加えた後、さらに 1.5 時間 65℃で重合を実施し、体積平均粒子径が 0.08 μm 、ピカット軟化温度が 93℃の乳化重合グラフト共重合体ラテックス (B) を得た。

【0108】

(合成例 4) 乳化重合体ラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水 200 部、オレイン酸ソーダ 1.5 部、硫酸第一鉄 0.002 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.005 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部、リン酸 3 カルシウム 0.2 部、ブタジエン 76 部、スチレン 24 部、ジビニルベンゼン 1.0 部およびジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド 0.1 部を仕込み 50℃で 15 時間重合させ、重合転化率 99%、体積平均粒子径 0.07 μm のゴムラテックス (a) を調製した。上記ゴムラテックス (a) 180 部 (固形分 60 部)、蒸留水 200 部、硫酸第一鉄 0.002 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.004 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.1 部を混合し、60℃でスチレン 30 部、ヒドロキシエチルメタクリレート 3 部、クメンヒドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でスチレン 5 部、メチルメタクリレート 2 部、クメンヒドロパーオキサイド 0.2 部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、体積平均粒子径が 0.16 μm 、ピカット軟化温度が 81℃の乳化重合グラフト共重合体ラテックス (C) を調製した。

【0109】

(合成例 5) 被覆重合体 (増粘剤) 試料

合成例 1 で得られた懸濁重合体懸濁液 300 部 (固形分 100 部) を、80℃に調整した後、攪拌下で、合成例 2 で得られた乳化重合体ラテックス (A) 16 部 (固形分 5 部)、15 重量%硫酸ナトリウム水溶液 2 部の順で滴下した。その後、攪拌下で 95℃まで昇温し熱処理操作を実施した。

【0110】

遠心脱水機を用いて濾過し、得られた重合体の粒子を水洗し、流動乾燥機により50℃で1時間乾燥させて白色粉末状の増粘剤試料(1)を得た。

【0111】

(合成例6) 乳化重合法による増粘剤の調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水200部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ0.5部を入れた。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応器を70℃に昇温した。次いで過硫酸カリウム0.2部を添加し15分間攪拌した後、GMA40部、MMA45部、BA15部、および2EH TG 0.7部の混合物を4時間にわたって連続添加した。添加終了後更に1時間攪拌し、そののち冷却して、乳化重合体ラテックスを得た。重合転化率は99.6%であった。得られた乳化重合体ラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた乳化重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により50℃で15時間乾燥させて重量平均分子量が52000の乳化重合体試料(41)を得た。

【0112】

(実施例1)

合成例5で得られた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料(1)5部をポリエチレンテレフタレート100部に配合し、前記方法に従って、耐ドロウダウン性、成形体の表面性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0113】

(実施例2～8)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として、重合開始剤であるLPOの添加量を1.0部とし、連鎖移動剤である2EH TGの添加量を0.7部として得られる重量平均分子量を50000～60000程度に調整し、表1に示したようにGMAおよびGAの組成比を変更して懸濁重合体を製造した以外は、合成例5と同様の方法により増粘剤試料(2)～(8)を得た。得られた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料5部をポリエチレンテレフタレート100部に配合し、実施例1と同様の方法により、耐ドロウダウン性、成形体の表面性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0114】

【表 1】

実施例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
増粘剤試料番号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
組成(部)	懸濁重合体 組成	GMA	40	10	16	25	25	100
		GA	—	—	—	—	—	—
		MMA	45	60	56	50	7	—
		BA	15	30	28	25	15	—
評価結果	重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	連鎖移動剤	2EHTG	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	重合転化率 (%)		99.6	99.9	99.7	99.8	99.8	99.8
	懸濁重合体の 重量平均分子量		52000	58000	57000	55000	58000	58000
	懸濁重合体の 体積平均粒子径 (μm)		200	195	205	205	190	205
	懸濁重合体の ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)		74	60	61	63	78	79
	耐ドローダウン性 (cm)		38	16	24	28	45	50
	成形体の表面光沢 (%)		89.4	92.1	91.4	90.2	86.4	85.1

表 1 の結果より、実施例 1 ～ 8 では、良好な耐ドローダウン性、成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。

【 0 1 1 5 】

(実施例 9 ～ 1 6)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として、重合開始剤である L P O の添加量を 1 . 0 部とし、連鎖移動剤である 2 E H T G の添加量を 0 . 5 部として得られる重量平均分子量を 7 0 0 0 0 程度に調整し、表 2 に示したように G M A の組成比を変更して懸濁重合体を製造した以外は、合成例 5 と同様の方法により増粘剤試料 (9) ～ (1 6) を得た。得ら

れた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料5部をポリエチレンテレフタレート100部に配合し、実施例1と同様の方法により耐ドロウダウン性、更に前記方法に従って成形体の透明性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0116】

【表2】

実施例番号	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
増粘剤試料番号	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
組成(部)	組成	組成	組成	組成	組成	組成	組成	組成
懸濁重合体組成	GMA MMA ST α MST	16 3 81 —	19 1 80 —	31 2 67 —	38 2 60 —	44 — 56 —	58 — 42 —	90 — — 10
重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
連鎖移動剤	2EHTG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合転化率 (%)	99.8	99.7	99.8	99.9	99.6	99.7	99.8	99.8
懸濁重合体の重量平均分子量	68000	67000	70000	72000	72000	69000	68000	68000
懸濁重合体の体積平均粒子径 (μ m)	305	310	320	275	300	280	290	275
懸濁重合体のガラス転移温度 (°C)	96	94	93	91	89	87	84	92
懸濁重合体の屈折率	1.57	1.57	1.57	1.56	1.56	1.56	1.55	1.52
耐ドロウダウン性 (cm)	17	24	26	30	34	36	41	44
全光線透過率 (%)	89.1	89.0	89.7	88.9	88.4	87.8	86.9	72.9
曇価 (%)	1.8	1.4	1.0	4.6	4.7	4.9	8.0	32.0

表2の結果より、懸濁重合体の屈折率が本発明の好ましい範囲内である実施例9～15では、良好な耐ドロウダウン性、成形体の透明性を有する組成物が得られることがわかる。また、屈折率が1.52の実施例16では、耐ドロウダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の透明性が他より劣る結果であった。

【 0 1 1 7 】

(実施例 1 7 ～ 2 3)

GMA 4 0 部に固定し、表 3 に示すように重合開始剤 L P O、および連鎖移動剤 2 E H T G の添加量を変更した以外は、合成例 5 と同様の方法により、重量平均分子量を変更した増粘剤試料 (1 7) ～ (2 3) を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例 1 と同様の方法により耐ドロダウニング性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 8 】

【表 3】

実施例番号	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
増粘剤試料番号	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)
組成 (部)							
懸濁重合体組成	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15	GMA 40 MMA 45 BA 15
重合開始剤	LPO 1.0	LPO 1.0	LPO 1.0	LPO 1.0	LPO 0.5	LPO 0.2	LPO 0.1
連鎖移動剤	2EHTG 3.0	2EHTG 0.5	2EHTG 0.3	2EHTG 0.1	2EHTG —	2EHTG —	2EHTG —
重合転化率 (%)	99.8	99.7	99.8	99.9	99.6	99.7	99.8
懸濁重合体の重量平均分子量	900	72000	145000	187000	290000	370000	450000
懸濁重合体の体積平均粒子径 (μm)	205	190	190	200	185	200	205
懸濁重合体のガラス転移温度 (°C)	66	74	75	75	76	77	77
耐ドロダウニング性 (cm)	42	35	31	27	21	17	11
成形体の表面光沢 (%)	76.3	89.4	90.2	91.4	92.2	92.6	—

表 3 の結果より、増粘剤試料 (1 8) ～ (2 2) のように懸濁重合体の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例 1 8 ～ 2 2 では、良好な耐ドロダウニング性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。なお、重量平均分子量が 4 5 0

000の実施例23では、耐ドロウダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また、重量平均分子量が900の実施例17では、耐ドロウダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

【0119】

(実施例24～31)

GMA16部に固定し、表4に示すように重合開始剤LPO、および連鎖移動剤2EH TGの添加量を変更した以外は、合成例5と同様の方法により、重量平均分子量を変更した増粘剤試料(24)～(31)を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例1と同様の方法により耐ドロウダウン性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表4に示す。

【0120】

【表 4】

実施例番号	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31
増粘剤試料番号	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)
組成(部)								
懸濁重合体組成	GMA MMA BA	16 64 20	16 64 20	16 64 20	16 64 20	16 64 20	16 64 20	16 64 20
重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
連鎖移動剤	2EHTG	10	0.7	0.5	0.3	—	—	—
重合転化率 (%)	99.9	99.8	99.8	99.9	99.9	99.7	99.6	99.7
懸濁重合体の重量平均分子量	900	50000	71000	143000	190000	287000	370000	430000
懸濁重合体の体積平均粒子径 (μm)	185	200	195	200	195	185	200	195
懸濁重合体のガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	65	73	73	74	74	75	76	76
耐ドロウダウン性 (cm)	28	24	24	23	22	21	17	10
成形体の表面光沢 (%)	82.4	91.1	91.4	91.2	91.4	91.2	92.6	—

表 4 の結果より、増粘剤試料 (25) ~ (30) のように懸濁重合体の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例 25 ~ 30 では、良好な耐ドロウダウン性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。ただし、重量平均分子量が 430000 の実施例 31 では、耐ドロウダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また重量平均分子量が 900 の実施例 24 では、耐ドロウダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

【0121】

(実施例 32 ~ 38)

GMA 90 部に固定し、表 5 に示すように重合開始剤 LPO、および連鎖移動剤 2EH

T Gの添加量を変更した以外は、合成例5と同様の方法により、重量平均分子量を変更した増粘剤試料（32）～（38）を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例1と同様の方法により耐ドロダウニングおよび成形体の表面性の評価を行った。結果を表5に示す。

【0122】
【表5】

実施例番号	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	32	33	34	35	36	37	38
	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)
増粘剤試料番号	組成	組成					
		GMA	90	90	90	90	90
		MMA	7	7	7	7	7
		BA	3	3	3	3	3
	重合開始剤	LPO	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
	連鎖移動剤	2EHTG	10	0.3	—	—	—
	重合転化率 (%)		99.8	99.9	99.6	99.5	99.8
	懸濁重合体の重量平均分子量		900	58000	143000	190000	287000
	懸濁重合体の体積平均粒子径 (μm)		190	190	185	195	195
	懸濁重合体のガラス転移温度 (°C)		66	76	77	77	78
	耐ドロダウニング性 (cm)		48	45	23	22	17
	成形体の表面光沢 (%)		78.6	91.4	91.2	91.4	92.6

表5の結果より、増粘剤試料（33）～（37）のように懸濁重合体の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例33～37では、良好な耐ドロダウニングおよび成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。ただし、重量平均分子量が430000の実施例38では、耐ドロダウニング性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また重量平均分子量が900の実施例32では、耐ドロダウニング性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

【0123】

(実施例39, 40および比較例1)

GMA40部に固定し、表6に示すように懸濁重合体のガラス転移温度を変更した以外は、合成例5と同様の方法により、ガラス転移温度を変更した増粘剤試料(39)、(40)を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例1と同様の方法により耐ドロダウニング性、更に前記評価方法に従って熱融着性の評価を行った。結果を表6に示す。

【0124】

【表6】

実施例番号	実施例39	実施例40	比較例1
増粘剤試料番号	(1)	(39)	(40)
組成			
懸濁重合体組成	GMA MMA BA	40 40 20	40 20 40
重合開始剤	LPO	1.0	1.0
連鎖移動剤	2EHTG	0.7	0.7
重合転化率(%)	99.6	99.8	99.8
懸濁重合体の重量平均分子量	52000	55000	54000
懸濁重合体の体積平均粒子径(μm)	200	200	205
懸濁重合体のガラス転移温度(°C)	74	66	55
耐ドロダウニング性(cm)	38	37	37
熱融着温度(°C)	110	100	85

表6の結果より、実施例39, 40のように、懸濁重合体のガラス転移温度が本発明の範囲内である場合は、良好な耐ドロダウニング性およびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例1のように懸濁重合体のガラス転移温度が本発明の範囲をこえて低い増粘剤試料(40)を使用した場合は、耐ドロダウニング性は良好であるものの、パウダーの熱融着性が低下することがわかる。

【0125】

(実施例41~43および比較例2)

増粘剤成分を懸濁重合で作製した試料として合成例1で使用したものと同一ものを使用し、表7に示すように懸濁重合体粒子の表面を被覆する乳化重合体試料の種類を変更した場合、および増粘剤成分を合成例6に示すように乳化重合で作製した増粘剤試料(41)を使用した場合の、耐ドロダウニング性および熱融着性の評価を実施例39と同様の方法により行った。結果を表7に示す。

【0126】

【表 7】

実施例番号	実施例 41	実施例 42	実施例 43	比較例 2
増粘剤試料番号	(1)	—	—	(41)
増粘剤試料の ガラス転移温度 (°C)	74	74	74	74
被覆するための 乳化重合体試料の種類	(A)	(B)	(C)	—
被覆するための 乳化重合体試料の ビカット軟化温度 (°C)	88	93	81	—
乳化重合体の被覆量 (部)	5	5	5	—
評価結果	耐ドローダウン性 (cm)		37	29
	熱融着温度 (°C)		115	70

表 7 の結果より、実施例 4 1 ～ 4 3 のように、懸濁重合で作製した増粘剤成分を被覆する乳化重合体の種類が本発明の好ましい範囲内である場合は、良好な耐ドローダウン性およびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例 2 のように増粘剤成分を乳化重合で作製した増粘剤試料（4 1）を使用した場合は、耐ドローダウン性および熱融着性が低下することがわかる。この耐ドローダウン性の低下は熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解によるものと考えられる。また、表面を被覆されていない場合は、パウダーの熱融着性が低下することがわかる。

【0 1 2 7】

（実施例 4 4 ～ 5 0 および比較例 3 ～ 5）

熱可塑性ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレートを使用し、増粘剤成分を懸濁重合で作製した試料として実施例 1 で使用したものと同一ものを使用し、表 8 に示すように懸濁重合体粒子の表面を被覆する乳化重合体試料の量を変更した場合の、耐ドローダウン性および熱融着性の評価を実施例 3 9 と同様の方法により行った。結果を表 8 に示す。

【0 1 2 8】

【表 8】

実施例番号	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50	比較例 3	比較例 4	比較例 5
増粘剤試料番号	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
懸濁重合体の ガラス転移温度 (°C)	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74
被覆するための 乳化重合体試料の種類	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
乳化重合体の被覆量 (部)	0.7	2	5	8	13	18	25	0	0.3	35
耐ドロードウン性 (cm)	38	37	37	35	33	31	30	38	38	25
熱融着温度 (°C)	75	80	110	110	110	110	110	70	70	110
評価結果										

表 8 の結果より、実施例 44 ～ 50 のように、増粘剤成分である懸濁重合体の表面を被覆する乳化重合体の量が本発明の範囲内である場合は、良好な耐ドロードウン性およびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例 3、4 のように被覆する乳化重合体

の量が本発明の範囲を超えて少ない場合では、パウダーの熱融着性が低下することがわかる。また、比較例 5 のように被覆する乳化重合体の量が本発明の範囲を超えて多い場合では、耐ドロウダウン性が低下することがわかる。この耐ドロウダウン性の低下は熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解によるものと考えられる。

【0129】

（実施例 51～56 および比較例 6～8）

合成例 5 で得られた増粘剤試料（1）を、表 9 に示した配合比率で熱可塑性ポリエステル樹脂とブレンドし、実施例 1 と同様の方法により耐ドロウダウン性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表 9 に示す。

【0130】

【表 9】

実施例番号	実施例 51	実施例 52	実施例 53	実施例 54	実施例 55	実施例 56	比較例 6	比較例 7	比較例 8
増粘剤試料番号	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
重合体試料添加量 (部)	0.3	3	8	15	20	45	0	0.05	60
評価結果	27	33	52	76	90	115	7	8	140
成形体の表面光沢 (%)	97.1	92.1	88.2	82.3	78.6	67.7	—	—	36.8

表 9 の結果より、増粘剤試料の配合比率が本発明の範囲内である実施例 5 1 ～ 5 6 では、良好な耐ドローダウン性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。一方、増粘剤試料の配合比率が本発明の範囲よりも少ない比較例 6 、 7 では、十分な耐ドローダウン性が得られず、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることがで

きなかった。また、配合比率が本発明の範囲よりも多い比較例 8 では、成形体の表面光沢が悪化することがわかる。

【0131】

（実施例 57～62 および比較例 9，10）

実施例 1 で用いた増粘剤試料（1）の熱可塑性ポリエステル樹脂への配合比率をかえた場合の発泡性の違いについて評価するために、実施例 1 で用いた増粘剤試料（1）の熱可塑性ポリエステル樹脂 100 部に対する配合比率を表 10 に記載のようにして成形体を得、前記の評価方法により発泡性、表面性の評価を行った。発泡剤としては、アゾジカーボンアミド（以下、ADCA）を 0.5 部用いた。結果を、増粘剤試料の量が 0.05 部、60 部の比較例 9、10 と比較して表 10 に示す。

【0132】

【表 1 0】

実施例番号	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
	57	58	59	60	61	62	9	10	
増粘剤試料番号	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
増粘剤試料部数 (部)	0.3	3	8	15	20	45	0.05	60	
ADCA部数 (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価結果	発泡倍率 (倍)		1.3	1.5	2.0	3.4	3.2	2.4	1.0
	成形体の表面性		A	A	A	A	B	B	D
									C

表 1 0 の結果より、本発明の範囲で増粘剤試料 (1) を配合した組成物は、良好な発泡性を示しているが、比較例 9 のように本発明の範囲をこえて配合比率を減らした場合には、十分な発泡性が得られず、良好な成形体の表面性が得られないことがわかる。また、比較例 1 0 のように本発明の範囲をこえて配合比率を増やした場合には、成形体の表面性が低下することがわかる。

【0 1 3 3】

(実施例 6 3 ～ 6 9 および比較例 1 1 , 1 2)

発泡剤 (ADCA) の熱可塑性ポリエステル樹脂への配合比率をかえた場合の発泡性の違いについて評価するために、ADCA の熱可塑性ポリエステル樹脂 1 0 0 部に対する配合比率を表 1 1 に記載のようにして成形体を得、発泡性、表面性の評価を行った。増粘剤

としては、実施例 1 で用いた増粘剤試料（1）を 5 部用いた。結果を A D C A の量が 0 . 0 5 部、2 2 部の比較例 1 1、1 2 と比較して表 1 1 に示す。

【 0 1 3 4 】

【表 1 1】

実施例番号	実施例 63	実施例 64	実施例 65	実施例 66	実施例 67	実施例 68	実施例 69	比較例 11	比較例 12
増粘剤試料番号	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
増粘剤試料部数 (部)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ADCA 部数 (部)	0.1	0.2	0.4	1.0	4.0	8.0	15	0.05	22
評価結果	1.2	1.3	1.6	2.0	2.2	2.2	1.3	1.0	1.2
	A	A	A	A	A	B	B	A	D

表 1 1 の結果より、本発明の範囲で発泡剤を配合した組成物は、良好な発泡性を示しているが、比較例 1 1 のように本発明の範囲をこえて配合部数を減らした場合には、十分な発泡性が得られないことがわかる。また、比較例 1 2 のように本発明の範囲をこえて配合部数を増やした場合には、成形体の表面性が悪化することがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を効率的に向上させることにより、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形等において安定した加工性を発現できる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を得ること。増粘剤が乾燥工程等で熱融着を起こすのを防止し、パウダーとして安定に回収できるようにすること。また、成形加工時にパウダーがブロッキングするのを防止すること。

【解決手段】 懸濁重合により製造したガラス転移温度が60℃以上で体積平均粒子径が50～500 μ mの範囲である重合体粒子100重量部を、乳化重合により製造した乳化重合体0.5～30重量部で被覆した熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤であって、前記懸濁重合により製造した重合体粒子が熱可塑性ポリエステル樹脂との反応性を有することを特徴とする、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤、並びに熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、成形体。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 0 9 4 1

19900827

新規登録

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社

0 0 0 0 0 0 9 4 1

20040901

名称変更

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

株式会社カネカ